

Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2005

PCT/JPC3/10215

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.08.03 #2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-286820

[ST. 10/C]: [JP2003-286820]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

REC'D 26 SEP 2003

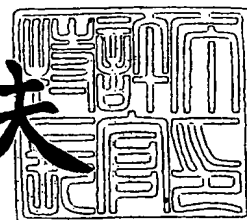
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3075179

【書類名】 特許願
【整理番号】 256154
【提出日】 平成15年 8月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 28/04
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内
 【氏名】 小川 美紀
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
 【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
 【識別番号】 100065385
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山下 穰平
 【電話番号】 03-3431-1831
【選任した代理人】
 【識別番号】 100122921
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志村 博
 【電話番号】 03-3431-1831
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-233026
 【出願日】 平成14年 8月 9日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010700
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213163

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上の多孔質膜であって、基板表面に対して実質的に平行で且つ実質的に一軸方向に配向した複数のチューブ状の孔を備え、前記多孔質膜の孔壁に金属酸化物を含有することを特徴とする多孔質膜。

【請求項 2】

前記孔壁に酸化スズを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質膜。

【請求項 3】

前記チューブ状の孔が 2 nm～50 nm のメソ孔であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質膜。

【請求項 4】

前記孔が両親媒性物質の集合体を保持していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項 5】

前記多孔質膜の孔壁に微結晶を含有していることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項 6】

金属酸化物の前駆体物質と両親媒性物質を含有する反応溶液を準備する工程、前記両親媒性物質の集合体を所定の方向に配向させる力を有する基板上に前記反応溶液を付与する工程及び、前記反応溶液を付与した基板を、水蒸気を含む雰囲気中で保持する工程とを備え、所定の方向に配向した複数の両親媒性物質の集合体を有する膜を形成することを特徴とする膜の製造方法。

【請求項 7】

前記前駆体物質がスズを含有することを特徴とする請求項 6 に記載の膜の製造方法。

【請求項 8】

前記前駆体物質が金属の塩化物であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の膜の製造方法。

【請求項 9】

前記反応溶液を付与した基板を、水蒸気を含む雰囲気中で保持する工程が、100℃以下の温度で行われることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれかに記載の膜の製造方法。

【請求項 10】

前記反応溶液を付与した基板を、水蒸気を含む雰囲気中で保持する工程が、相対湿度 40%～100% の範囲内で行われることを特徴とする請求項 6 から 10 のいずれかに記載の膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項 6 から 10 のいずれかに記載の製造方法により膜を製造した後に、前記両親媒性物質を除去し孔を形成する工程を備えることを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物を含有する膜及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒や吸着剤等に用いられる多孔質膜に関連し、より詳しくは、所望の方向に孔の配向方向が制御された多孔質膜及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。

【0003】

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) によれば、多孔質体は、細孔径が2 nm以下のマイクロポーラス、2~50 nmのメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類される。

【0004】

マイクロポーラスな多孔質体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。

【0005】

これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。

【0006】

しかし、報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5 nm程度である。よって、さらに径の大きな孔を有する固体の合成は、マイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着反応を行うために重要な課題である。

【0007】

このような大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広すぎ、細孔径の制御が困難であった。

【0008】

このような背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。

【0009】

一方は、非特許文献1に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質である。他方は、非特許文献2に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

【0010】

この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型 (template) となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。

【0011】

これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。

【0012】

そして、このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが例示される。

【0013】

これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

尚、一般的には、細孔内が中空なものをメソポーラスと称し、中空なもの及び界面活性

剤等の物質で孔が充填されたもの両方に対してはメソ構造体と称しているが、このメソ構造体においても、同様な形態制御が可能であるため、種々の応用が期待されている。

【0014】

そして、種々の無機酸化物からなるメソ構造体を作製する方法が非特許文献3に開示されている。

【非特許文献1】“Nature”第359巻、710頁

【非特許文献2】“Journal of Chemical Society Chemical Communications”の1993巻680頁

【非特許文献3】“NATURE”第396巻、152頁(1998年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

メソ構造体はシリカだけでなく、遷移金属酸化物、金属、硫化物等の種々の材料からなるメソ構造体の形成が報告されており、さらにこれらの物質系への応用が広く期待されている。

【0016】

たとえば、上記の種々の無機酸化物からなるメソ構造体を作製する方法として、非特許文献3に ZrO_2 、 TiO_2 、 N_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 のメソ構造体作製について報告がなされている。

【0017】

しかし、これらのメソ構造体に方向性はなく、細孔構造は等方的である。

【0018】

さらに、現在公知の配向制御されたシリカメソ構造体薄膜の製造方法をそのまま他の物質系で応用した場合には、配向制御されたメソ構造体を良好に作製することが現在のところできておらず、新たな開発が求められていた。

【0019】

つまり、配向性のチャンネル構造を有する薄膜を形成し得る材料は現在のところシリカに限られており、機能性材料としてメソ構造体薄膜を応用するためには、遷移金属酸化物、金属、硫化物といったシリカ以外の材料(非シリカ材料)への発展性が強く求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0020】

よって、本発明は、基板上の多孔質膜であって、基板表面に対して実質的に平行で且つ実質的に一軸方向に配向した複数のチューブ状の孔を備え、前記多孔質膜の孔壁に金属酸化物を含有することを特徴とする多孔質膜を提供することにある。

【0021】

また、本発明は、金属酸化物の前駆体物質と両親媒性物質を含有する反応溶液を準備する工程、前記両親媒性物質の集合体を所定方向に配向させる力を有する基板上に前記反応溶液を付与する工程及び、前記反応溶液を付与した基板を、水蒸気を含む雰囲気中で保持する工程とを備え、所定方向に配向した複数の両親媒性物質の集合体を有する膜を形成することを特徴とする膜の製造方法を提供することにある。前記所定方向に配向した複数の両親媒性物質の集合体を有する多孔質膜を形成する工程が、相対湿度40%~100%の範囲内で行われることが好ましい。

【0022】

なお、本発明において、特に断りがない限り、湿度とは相対湿度(%)を意味する。相対湿度 $R(\%)$ は、水蒸気を含む雰囲気中に実際に含まれる水蒸気量(絶対湿度を示す)を $e(g/m^2)$ 、当該雰囲気中の温度における飽和水蒸気量を $E(g/m^2)$ とすると、相対湿度 $R(\%) = (e/E) \times 100$ で表わされる。

【発明の効果】

【0023】

本発明の製造方法によれば、金属酸化物材料を含み、且つ孔の方向が所定の方向に配向した多孔質膜を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

【0025】

(実施形態1)

以下、本発明に係る多孔質膜の製造方法について図1を用いて説明する。

【0026】

図1は本発明における多孔質膜の形成方法を示す工程図である。同図において、S1工程は加水分解、脱水縮合反応して多孔質構造の基本骨格を形成する前駆体物質と、両親媒性物質を含有する反応溶液を準備する工程、S21工程は両親媒性物質の集合体を所定の方向に配向させる力を有する基板を準備する工程、S22工程は両親媒性物質の集合体を所定の方向に配向させる力を有する基板上に反応溶液を塗布する工程、及びS3工程は該基板を水蒸気を含む雰囲気中に保持し、前記所定方向に配向した複数の両親媒性物質の集合体を有する多孔質膜を形成する工程を示す。

【0027】

斯かるS1～S3工程を経ることにより、前記基板上に膜状の多孔質膜が形成される。

【0028】

このような構造体が形成されるのは、両親媒性物質が自己集合し、ミセル（集合体）を形成して、孔の鑄型となるためである。

【0029】

尚、S3工程を行うと、より高い構造規則性を有する多孔質膜を得ることが可能となり、さらにはS21工程において両親媒性物質の集合体を所定の方向に配向させる力を有する基板、つまり、配向規制力を有する基板を準備し、該基板上に多孔質膜を形成することで、チューブ状の孔が所定の方向に配向した多孔質膜を得ることができる。

【0030】

また、前駆体物質にスズを含む化合物などを用いた場合は、S3工程を行うことで、孔壁にスズ酸化物の結晶を含む多孔質膜を得ることができる。

【0031】

なお、ここでいう結晶には、微結晶は勿論、多結晶、単結晶をも含み、非晶質に比べ構造の規則性が増したものを指す。

【0032】

なお、本発明において、多孔質とは、孔内に両親媒性物質が保持されている構造をも含む。

【0033】

以下、各S1工程～S3工程を詳細に説明していくが、本発明の製造方法により、所定の方向に配向した複数の孔を有する多孔質膜を形成することができる。この方法によって製造される基板上に形成された多孔質膜は、孔内に界面活性剤等の両親媒性物質を含んでいる。

【0034】

そしてさらに図5のように、前記多孔質膜から両親媒性物質を除去するS4工程を行うことで、所定の方向に配向し、さらに中空である複数の孔を有するポーラス膜が形成される。

【0035】

(反応溶液を準備する(S1工程))

まず、反応溶液を準備する。上記反応溶液は、金属酸化物を含む多孔質膜の前駆体物質(以下前駆体物質)、両親媒性物質及び溶媒を含有する。

【0036】

本発明に用いる反応溶液には、溶媒としてアルコール、例えばエタノールやメタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることが好ましいが、後述する前駆体物質、および、両親媒性物質を溶解できればこれに限らない。

【0037】

また、2種以上のアルコールの混合物でも構わない。

【0038】

さらに、後述する前駆体物質に、例えば、チタンイソプロポキシドのように水との反応性が高い物質を用いる場合は、溶媒と前駆体物質との混合時に沈殿物が激しく発生し、均一な膜の形成が妨げられる可能性があるので、溶媒中の水は極力除去してから使用することが望ましい。

【0039】

しかし、塩化スズのように溶液中で比較的安定で激しい沈殿を生じない前駆体物質を用いる場合は、溶媒中に水が混入していても問題はなく、また、水とアルコールの混合物や水そのものを溶媒として使用しても構わない。

【0040】

また、反応溶液のpHを調整し、前駆体物質の加水分解、縮合反応速度を制御するために、適宜、塩酸等の酸や水酸化アンモニウム等のアルカリを添加してもよい。

【0041】

前記溶媒に前駆体物質と両親媒性物質が添加される。

【0042】

本発明における多孔質膜は、金属酸化物を含む。この金属とは、具体的にはTi、Zr、Nb、Ta、Al、Si、Sn、W、Hfなどが挙げられる。特に、酸化スズは、半導体としての特性を示すとされており、光学素子、ガスセンサー等への応用が期待される。

【0043】

前駆体物質としては、例えばこれらの金属の塩化物等の金属ハロゲン化物やイソプロポキシド、エトキシド等の金属アルコキシドが適しており、特に金属塩化物が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

また、例えばスズ酸化物の前駆体物質を用いて多孔質膜を形成すれば、孔壁に結晶を含む多孔質膜を形成することも可能である。

【0045】

スズ酸化物の結晶を孔壁を含む多孔質膜を形成する場合には、前駆体物質としてスズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ等のスズの塩化物やスズイソプロポキシド、スズエトキシド等スズのアルコキシドといったスズ化合物を用いることができるが、特に塩化第二スズが好適である。なお、孔壁に結晶を含む多孔質膜とは、例えば多孔質膜の孔壁部に実質的に微結晶が含まれている場合も含む。

【0046】

両親媒性物質には界面活性剤が適しており、ポリエチレンオキシド等を親水基として含む非イオン性界面活性剤が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

また、使用する界面活性剤分子の長さは、目的の孔径および形状に応じて決められる。

【0048】

例えば、本発明に適用可能なメソ構造体を形成するためには、ポリオキシエチレン(10)ドデシルエーテル<C₁₂H₂₅(CH₂CH₂O)₁₀OH>、ポリオキシエチレン(10)テトラデシルエーテル<C₁₄H₂₉(CH₂CH₂O)₁₀OH>、ポリオキシエチレン(10)ヘキサデシルエーテル<C₁₆H₃₃(CH₂CH₂O)₁₀OH>、ポリオキシエチレン(10)ステアリルエーテル<C₁₈H₃₇(CH₂CH₂O)₁₀OH>等が好適であり、アルキル鎖長の減少とともに孔径を減少させることが可能である。

【0049】

また、ポリエチレンオキシド鎖長を変化させることでも、孔径の増減は可能である。

【0050】

さらに、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ のようなトリブロックコポリマーを用いればより大きな孔を形成することも可能である。

【0051】

また、界面活性剤ミセルの径を調整するための添加物を加えてもよい。

【0052】

以上説明したような工程において、反応溶液を作製することができる。

【0053】

(反応溶液を、配向規制力を有する基板上に塗布する(S21、22工程))

続いて、反応溶液を、両親媒性物質の集合体を所定の方に配向させる力(配向規制力)を有する基板上に塗布する(S22工程)。この工程の前に、表面が配向規制力を有する基板を準備する工程(S21工程)について説明する。

【0054】

(配向規制力を有する基板を準備する(S21工程))

本発明に用いる配向規制力を有する基板には、シリコン単結晶の(110)面のような表面における原子配列が2回対称性を有する方位の単結晶基板が好ましく用いられる。

【0055】

上述のような基板の場合はそれ自体が配向規制力を持っているため洗浄のみで使用できる。

【0056】

また、本発明に用いる基板には、ガラス等の一般的な基板を用いることも可能であり、基板の材質に特に限定はないが、反応溶液に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂(例えばポリイミド)、金属等が使用可能である。勿論、プラスチックなどのフレキシブルなフィルムを基板として用いることもできる。

【0057】

上記一般的な基板の場合は、例えばラビング処理を施した高分子化合物膜を表面に形成し配向規制力を付与して用いればよい。

【0058】

ラビング処理は、スピコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

【0059】

基板表面に形成する高分子化合物膜の材質には特に限定はないが、繰り返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含んでいるものが好ましい。

【0060】

中でも、繰り返し構造単位中のメチレン基の数が、2以上20以下である場合に特に一軸配向性の良好な金属酸化物メソ構造体薄膜、及び、メソポーラス金属酸化物薄膜が得られる。

【0061】

また、本発明においては、上記ラビング処理を施した高分子化合物膜のかわりに高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜(LB膜)を用いてもよい。

【0062】

ラビングを施した高分子化合物薄膜を作製する場合より、LB膜作製の方が作製時間はかかるが、より基板表面を均一にすることができる。

【0063】

ラビング法ではラビングローラーの質によって傷等の問題があるが、LB膜を用いれば非常に欠陥の少ない基板表面が得られる。

【0064】

よって、反応溶液の塗布の際も基板全面が均一なため、金属酸化物メソ構造体、及びメソポーラス金属酸化物の構造等の質のばらつきも少なくできる。

【0065】

L B 膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。

【0066】

本発明でいう L B 膜とは、基板上に形成された L B 膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させた L B 膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

【0067】

L B 膜の成膜には一般的な方法が用いられる。一般的な L B 膜の成膜装置を模式的に図 2 に示す。図 2 において、11 は純水 12 を満たした水槽である。13 は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層 16 は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア 14 との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア 14 の移動によって表面圧が印加される構造になっている。

【0068】

可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。

【0069】

純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給されるようになっている。

【0070】

水槽 11 の一部には窪みが設けられており、この位置に基板 15 が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【0071】

本発明で用いられる L B 膜はこのような装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで基板上に 1 層ずつ単分子層を形成することにより得られる。

【0072】

膜の形態及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数で制御される。成膜の際の表面圧は、表面積－表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数 mN/m から数十 mN/m の値である。また、基板の移動速度は、一般的には数 mm/分～数百 mm/分である。

【0073】

L B 膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられる L B 膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

【0074】

本発明に用いられる L B 膜の材料は例えばポリイミドのような高分子化合物が好ましく用いられるが、良好な配向を達成できる材料であれば特に材質に限定はない。

【0075】

また、ポリイミド L B 膜は例えば非特許文献 4 の方法で作製することができる。

【0076】

以上のごとく、S 2 1 工程により配向規制力を有する基板が準備される。

【非特許文献 4】Applied Physics Letters 誌第 61 巻 30
32 頁

【0077】

(S 2 1 工程で準備した基板上に反応溶液を塗布する (S 2 2 工程))。

続いて、S 2 1 工程で準備した基板上に反応溶液を塗布する。

【0078】

この塗布は、空気中で行ってもよいが、窒素あるいはアルゴンを含む雰囲気ガス中で行うこともできる。また、酸化性雰囲気中や水素を含む還元性雰囲気中で S 2 2 工程を行う

こともできる。

【0079】

但し、S22工程後、基板上の反応溶液（特に溶媒）を一旦乾燥させた後にS3工程に移行するのがよい。例えば、S22工程後、25℃から50℃の範囲で、10%～30%の湿度で溶媒を乾燥させる溶媒乾燥工程を経て、その後S3工程を行うのが好ましい。

【0080】

また、上記溶媒乾燥工程からS3工程への移行の際には、湿度及び温度を急激に変化させるのではなく、例えば湿度勾配や温度勾配をもって連続的に変化させる、もしくはステップ状に変化させる等の方法を用いて、緩やかに変化させることが望ましい。

【0081】

前記反応溶液を基板上に塗布する方法は公知のいずれの塗付方法も用いることができる。一例としては、キャスト法、スピncコート法、ディップコート法などを用いることができる。他に大量生産性に優れ、大面積への塗布に有効なスプレーコート法等、基板上に反応溶液を塗布できる方法であればこれに限らない。

【0082】

中でも、ディップコート法は、簡便かつ短時間にできる塗布方法として有効である。これは、反応溶液に基板を浸し、基板を引き上げることで基板上に均一性高く溶液を塗布する方法である。塗布量、つまり形成される薄膜の膜厚は、例えば基板の引き上げ速度で制御が可能である。一般に引き上げ速度が速ければ厚く、遅ければ薄い膜となる。

【0083】

スピncコート法は、より均一な膜厚の薄膜を形成するときに有効であり、反応溶液を基板上に滴下し、基板を回転させることで基板上に均一性高く溶液を塗布する方法である。塗布量、つまり形成される薄膜の膜厚は、基板の回転速度で制御が可能である。一般に回転速度が速ければ薄く、遅ければ厚い膜となる。

【0084】

また、前記反応溶液をインクジェット法やペンリソグラフィー法などを用いて基板上に選択的に塗布することで、多孔質膜を基板上に所望の形状でパターンニングして形成することもできる。

【0085】

例えば、ライン形状のような連続したパターンを塗布したい場合はペンリソグラフィー法が有効である。これは、反応溶液をインクのように使い、ペン先から塗布しラインを描くもので、ペン形状、ペンや基板の移動速度、ペンへの流体供給速度等を変化させることで、自由にライン幅を変化させることが可能であり、 μm オーダーから mm オーダーまでのライン幅で描くことが可能である。

【0086】

直線、曲線等任意のパターンを描くことが可能であり、基板に塗布された反応溶液の広がり重なるようにすれば、面状のパターンニングも可能である。

【0087】

また、不連続なドット形状のパターンを描きたい場合は、インクジェット法がさらに有効である。これは、反応溶液をインクのように使い、インクジェットノズルから一定量を液滴として吐出し塗布するものである。

【0088】

また、基板に着弾した反応溶液の広がり重なるように塗布すれば、ライン状のパターンニングも面状のパターンニングも可能である。

【0089】

現在インクジェット法による一液滴の吐出量は数 pl からコントロールが可能で、非常に微小なドットを形成することが可能であり、微小なドット形状のパターンニングの際に有利である。

【0090】

さらに、これらのペンリソグラフィー法、インクジェット法等の塗布方法はCAD等コ

ンピュータシステムを使うことによって容易に所望のパターンを決めることができる。

【0091】

よって、マスクを変えるとといった通常のフォトリソのパターニングとは異なり、多種なパターンを多種な基板に形成する場合、生産効率上非常に有利である。

【0092】

以上のごとく説明したS22工程により、基板上に反応溶液が塗布される。

【0093】

(反応溶液を塗布した基板を、水蒸気を含む雰囲気下で保持するS3工程)
次に、反応溶液を塗布した基板を、水蒸気を含む雰囲気下に保持し、多孔質膜を形成する工程について説明する。

【0094】

温度条件、湿度条件を制御することによって、前駆体物質の加水分解、縮合速度は制御され、また両親媒性物質の集合体の配列の規則性は向上する。

【0095】

よって、温度、湿度は、用いられる前駆体物質の反応性や両親媒性物質の性質等にあわせて制御すればよい。例えば、湿度は、相対湿度で40%~100%の範囲内に制御されることが好ましい。これ以下の湿度では、構造規則性の高い多孔質体を形成することが困難となったり、S3工程において非常に長い保持時間が必要になったりする。また、100%の相対湿度であっても、水中で保持するのではなく、気相中で保持することが好ましい。

【0096】

また、過度の温度上昇は縮合反応の著しい促進につながり均一な薄膜形成を損なう場合がある。逆に、温度が低すぎると溶媒蒸発速度を低下させ薄膜形成に時間がかかってしまうという問題が生じる。

【0097】

よって、温度は室温~100℃が好ましい。

【0098】

S3工程中の温度と湿度の制御は一定であってもまたは変化させてもよく、一定、及び、変化させる温度、湿度の範囲内の少なくとも一部に上記範囲内に含まれる温度、湿度領域が含まれるように制御すればよい。

【0099】

また、前記温度を変化させることで、形成される孔径を変化させることも可能であり、温度を上昇させると孔径は大きくなり、温度を低下させると孔径は小さくなる。

【0100】

また、保持時間は、用いる前駆体物質の反応性や温度、湿度にあわせて適宜決定される。

【0101】

また、S3工程後、基板上の反応溶液が塗布された層内に含まれる水を一旦脱水し乾燥させることが好ましい。

【0102】

この水乾燥工程は室温下における風乾や、加温することによる乾燥等でもよく、反応溶液塗布層内の水分が減少させられるものであればこれらに限定されるものではないが、例えば、温度が25℃~100℃、湿度が10%~30%に制御された雰囲気内に基板を保持する方法が好適に用いられる。

【0103】

さらには、S3工程から上記水乾燥工程への移行の際には、湿度、及び、温度を急激に変化させるのではなく、例えば湿度勾配や温度勾配をもって連続的に変化させる、もしくはステップ状に変化させる等の方法を用いて、緩やかに変化させることが望ましい。

【0104】

上記S3工程を経ることで、高い構造規則性を有する多孔質膜が形成されるが、この形

成時に、両親媒性物質の集合体と、配向規制力を有する基板との相互作用によって、両親媒性物質の空間的な配置が規制される。

【0105】

そして、両親媒性物質の分子集合体が孔の鑄型となることで、所定の方向に配向した複数の孔を有する多孔質膜を基板上に形成することができる。

【0106】

また、後述するS4工程により、両親媒性物質を除去することによって、所定の方向に配向した複数の中空状の孔を有するポーラス膜を基板上に形成することができる。

【0107】

なお、本発明において、S3工程を経た多孔質膜の厚さとしては、 $0.01\mu\text{m}$ から数 μm あるいは十数 μm の薄膜形成が可能である。

【0108】

例えば、ディップコート法の場合は $0.2\mu\text{m}$ から $3\mu\text{m}$ 、キャスト法の場合は、 $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の薄膜形成が可能である。勿論これらの厚さに限定されるものではない。

【0109】

また、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) によれば、多孔質体は、孔径が 2nm 以下のマイクロポーラス、 $2\sim 50\text{nm}$ のメソポーラス、 50nm 以上のマクロポーラスに分類されている。

【0110】

本発明においては、上述の通り孔径を界面活性剤の種類や、処理温度によって適宜変えることができるが、特にマイクロポーラスより孔径の大きなメソ構造体、及びメソポーラス体の形成に大きな効果が期待できる。

【0111】

尚、一般的にメソ構造体は孔内が界面活性剤等の物質で充填されているもの、孔が空孔となっているものの両方を指し、メソポーラス体は孔が空孔となっているものを示すが、本件においても同様に定義する。

【0112】

さらに、本発明においては、孔壁に金属酸化物の結晶を含む多孔質膜を作製することも可能である。

【0113】

以下、孔壁内の結晶について説明する。

【0114】

例えば、前駆体物質に、酸化スズ多孔質膜の前駆体物質であるスズ化合物を用いた場合、前記塗布方法 (S22工程) によって前記基板上に塗布された反応溶液塗布層において、スズ化合物もしくはスズ化合物から生成した中間体と界面活性剤が自己組織化し、界面活性剤の集合体がミセルを形成して孔の鑄型となることで、多孔質構造、つまりメソ構造が形成される。

【0115】

そして、S3工程を経る事によって、メソ構造体の規則性が大きく向上する。

【0116】

また、メソ構造形成時に、配向規制力を有する基板からの影響を受ける事で所定の方向に配向した複数の孔を有する酸化スズ多孔質膜を形成することが可能となる。

【0117】

さらには、上記S3工程を経ることで、孔壁内に結晶を含む多孔質膜が得られることも本発明者らは見出した。

【0118】

孔壁内に微結晶を含む酸化スズ多孔質膜作製時のS3工程における好適な条件を以下に説明する。

【0119】

上記 S 3 工程中の湿度については、飽和状態の水蒸気雰囲気中あるいは、湿度 40% 以上 100% 以下、好ましくは 60% 以上 100% 以下、さらに好ましくは 70% 以上 100% 以下の湿度が好適である。

【0120】

また、上記 S 3 工程中の温度は、15℃ 以上 100℃ 以下、好ましくは 25℃ から 60℃ の範囲が好適である。

【0121】

本発明では S 3 工程を上記のような 100℃ 以下の低温で行うことにより、孔の内部に界面活性剤を含んだままの状態、かつ、多孔質膜の高い構造規則性が維持されたまま、孔壁に金属酸化物の結晶を含む多孔質膜を得ることを可能とした。

【0122】

結晶化させる他の方法として、400℃ といった高温で焼成する方法は、非特許文献 5 に報告されているが、斯かる高温での焼成は、多孔質体の構造規則性を乱す可能性が大きく、好ましくない。

【非特許文献 5】“NATURE” 第 396 巻、152 頁 (1998)

【0123】

また、界面活性剤は該高温での焼成を施すと分解除去されてしまう。

【0124】

本発明による孔壁に結晶を含んだ多孔質膜のように孔の内部に界面活性剤が保持されると、多孔質構造の強度の点で好ましい。

【0125】

また、あらかじめ機能性を持った界面活性剤を使用したり、反応溶液中に界面活性剤と機能性材料を共存させることで機能を発現させたりすることも可能となる。

【0126】

ここでいう、機能とは、例えば光の照射により導伝性が表れるような機能である。

【0127】

なお、孔壁内は完全に結晶化していてもよいが、所望の機能が発揮できれば、多結晶あるいは微結晶状態であってもよい。

【0128】

金属酸化物を含む多孔質膜の孔壁内に含まれる結晶の成長度 (結晶子径の大きさ) は S 3 工程の湿度、温度を制御して変化させることができ、S 3 工程の保持時間を延ばすことで結晶成長を促すことも可能である。

【0129】

勿論、一旦孔壁を結晶化させた後、界面活性剤を除去、あるいはその量の低減を行うこともできる。

【0130】

例えば、後述する S 4 工程に示すような紫外光照射、オゾンによる酸化分解、超臨界流体による抽出、溶剤による抽出など一般的な方法が適用できる。

【0131】

以上の工程 S 1 ~ 工程 S 3 により、所定の方向に配向した複数の孔を有する金属酸化物を含む多孔質膜を形成することが可能となる。

【0132】

また、本発明においては、さらに、工程 S 4 として、上記多孔質膜の孔中に存在する鑄型の界面活性剤ミセルを除去する工程を加えることでポーラス膜を形成することができる。

【0133】

(界面活性剤を除去する (S 4 工程))

界面活性剤の除去の方法としては、溶剤や超臨界流体による抽出等の一般的な方法が用いられる。

【0134】

尚、焼成による界面活性剤の除去は一般的に用いられる方法であり、多孔質膜からほぼ完全に界面活性剤を除去することができるが、多孔質膜の構造規則性を乱す可能性や焼成に耐えうる基板を使用しなくてはならないという制限がある。

【0135】

溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にポーラス膜を形成することが可能である。

【0136】

これら以外にもUV照射による除去、O₃による除去等別の方法であっても適用することが可能である。

【0137】

以上説明したように、本発明の主旨は、配向規制力を用いる基板上に反応溶液を塗布し、該基板を温度、湿度条件が制御された雰囲気中に保持することで、加水分解、縮合速度を制御し、同時に、両親媒性物質の集合体の配列の規則性を向上させ、さらには孔の鑄型となる両親媒性物質の集合体が基板の配向規制力に影響されて配向することを可能として、所定の方に配向した複数のチューブ状の孔を有する多孔質膜を形成するというものである。

【0138】

(金属酸化物メソ構造体膜)

本発明に係る孔構造を有する構造体の一実施形態は、金属酸化物、特に非シリカ酸化物メソ構造体膜であって、該酸化物メソ構造体膜中の複数のチューブ状の孔の配向方向が実質的に一方向に揃っていることを特徴とする。

【0139】

また、本発明におけるチューブ状の孔とは、円柱状またはそれに類似する多角形柱状の他、断面が楕円のような歪んだものも含む。

【0140】

なお、孔径とは、孔のサイズ、即ち孔が円柱状の場合はその断面直径を指す。多角形の場合は、孔の中心から孔の頂点までの距離の2倍であるが、実質的には当該多角形を円とみなしその直径と考えてよい。

【0141】

このメソ構造体膜中の複数のチューブ状の孔の配向方向が実質的に一方向に揃っていること、つまり、メソ構造体膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価する方法としては、面内X線回折分析による評価法がある。

【0142】

この方法は、非特許文献6に記載されているような、基板に垂直な(110)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。

【非特許文献6】Chemistry of Materials誌第11巻、1609頁

【0143】

上記評価法により測定されたチューブ状の孔の配向方向の分布において、60%以上の孔が $-40^{\circ} \sim +40^{\circ}$ の範囲内で配向していれば、実質的に一方向に揃っているとみなされる。

【0144】

また、ここでいう膜とは連続的な膜のみならず、膜状の構造体が線状、点状の細かい形状にパターン化されたものも包含する。

【0145】

さらに、本発明のメソ構造体は、遷移金属、特にスズを含むことが好ましい。

【0146】

中でも特に酸化スズを含むメソ構造体は、孔壁に結晶が含まれたメソ構造体膜を提供することが可能であり、結晶化した酸化スズは導電性が期待される。

【0147】

また、該孔内に界面活性剤を保持し、かつ、高い構造規則性を有したまま、孔壁に結晶が含まれたメソ構造体を提供することも可能である。

【0148】

保持されている界面活性剤に機能性を持たせる、もしくはメソ構造体作製時に界面活性剤と機能性材料を共存させることで孔内に機能性材料を保持するといった方法を用いれば、界面活性剤除去、機能性材料担持という2つの工程が不要となり、除去工程などによるメソ構造破壊の心配もなくなる。

【0149】

(他の実施形態)

上記実施形態で示した多孔質膜を応用した例について説明する。

【0150】

多孔質膜の応用例としては、種々の材料を選別あるいは吸着するフィルターやセンサーなどが挙げられる。

【0151】

以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、材料、反応条件等は、同様な構造の金属酸化物多孔質膜が得られる範囲で自由に変えることが可能である。

【実施例1】

【0152】

本実施例は、前駆体物質に塩化第二スズを用い、さらに配向規制力を有する基板にシリコン単結晶の(110)面を用い、一軸配向性の孔構造を有する金属酸化物メソ構造体膜を作製した例である。

【0153】

まず、エタノール10gにポリオキシエチレン(10)ステアリルエーテル $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$ 1.0gを溶解し、30分攪拌後、塩化第二スズ2.9gを添加し、さらに30分間攪拌して反応溶液とした。

【0154】

次に、体積抵抗率が $1\sim 2\ \Omega\text{cm}$ のn型シリコン(110)基板の表面をHF溶液で処理し、表面の酸化物を除去した。

【0155】

前記反応溶液を、前処理を行ったシリコン(110)基板にディップコート法で塗布した。ディップコート時の引き上げ方向は(001)方向を上にし、また、引き上げ速度は 2mm/s とした。

【0156】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、 40°C 、20%RHに10時間保持、1%/分で湿度を上昇させた後に 40°C 、80%RHに5時間保持、1%/時間で湿度を低下させた後に 40°C 、20%RHに保持した。

【0157】

この結果、基板上には薄膜が形成され、亀裂等なく均一であり透明であった。

【0158】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X線回折分析を行ったところ、面間隔 4.9nm にヘキサゴナル構造のメソ構造体の(100)面に帰属される強い回折ピークが観測され、チューブ状の孔構造が基板に対してほぼ平行に形成された酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0159】

このメソ構造体膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。

【0160】

面内X線回折分析の結果、本実施例で作製されたメソ構造体膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅は 6.8° であることが示された。

【0161】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例2】

【0162】

本実施例は前駆体物質に塩化第二スズを用い、さらに配向規制力を有する基板として石英ガラス板上にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有する金属酸化物メソ構造体膜を作製した例である。

【0163】

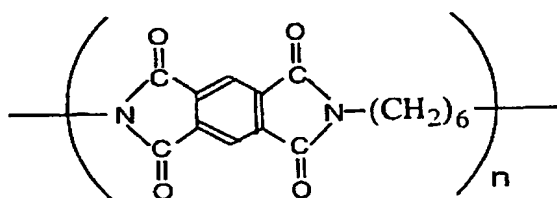
まず、実施例1で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0164】

次に、石英ガラス板をアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした後に、ポリアミック酸AのNMP溶液をスピコートにより塗布し、 200°C で1時間焼成して、以下の構造を有するポリイミドAの薄膜を形成した。

【0165】

【化1】



ポリイミドA

これに対して、下記の表1の条件で、基板全体に一方向のラビング処理を施し、金属酸化物メソ構造体を形成させるための基板とした。

【0166】

【表1】

ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回転	2

次に反応溶液を前期基板にディップコート法で塗布した。

【0167】

ディップコート時引き上げ速度は 2 mm/s とした。

【0168】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、 40°C 、 $20\% \text{RH}$ に10時間保持、 $1\%/\text{分}$ で湿度を上昇させた後に 40°C 、 $80\% \text{RH}$ に5時間保持、 $1\%/\text{時間}$ で湿度を低下させた後に 40°C 、 $20\% \text{RH}$ に保持した。

【0169】

この結果、基板上に形成された薄膜は亀裂等なく均一であり、さらに透明であった。

【0170】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X線回折分析を行ったところ、実施例1とはほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、透明薄膜がヘキサゴナルな孔構造を有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0171】

さらに前記基板に形成された薄膜について面内X線回折分析を行ったところ、本実施例で作製されたメソ構造体膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅50°であることが示された。

【0172】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例3】

【0173】

本実施例は金属酸化物反応物質に塩化第二スズを用い、さらに配向規制力を有する基板として実施例2で使用したものと同一構造のポリイミドAのLB膜を形成した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有する金属酸化物メソ構造体薄膜を作製した例である。

【0174】

まず、実施例1で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0175】

石英基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした。

【0176】

次に、ポリアミック酸AとN，N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1：2のモル比で混合し、ポリアミック酸AのN，N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作製した。

【0177】

これをN，N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5mMの溶液とし、この溶液を20℃に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。

【0178】

水面上に形成された単分子膜は、30mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。

【0179】

基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で300℃で30分間焼成してポリイミドAのLB膜を形成し、基板とした。

【0180】

ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

【0181】

次に、反応溶液を実施例1と同様にディップコート法で前記基板上に塗布した。ディップコート時の基板の引き上げ方向は、LB膜作成時の基板の移動方向に対して直交するように基板をセットした。

【0182】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、40℃、20%RHに10時間保持、1%/分で湿度を上昇させた後に40℃、80%RHに5時間保持、1%/時間で湿度を低下させた後に40℃、20%RHに保持した。

【0183】

この結果、基板上に形成された薄膜は亀裂等なく均一であり、さらに透明であった。

【0184】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X線回折分析を行ったところ、実施例1とはほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、透明薄膜がヘキサゴナルな孔構造を

有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0185】

さらに前記基板に形成された薄膜について、面内X線回折分析を行ったところ、本実施例で作製されたメソ構造体膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅 52° であることが示された。

【0186】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の細孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例4】

【0187】

本実施例は前駆体物質に塩化第二スズ、配向規制力を有する基板に表面にポリマー薄膜を形成しラビング処理を施した基板を用い、さらに、反応溶液塗布方法にスピコート法を用いて、一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を作製した例である。

【0188】

まず、実施例1で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0189】

次に実施例2と同様な方法で基板表面にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した。

【0190】

次に、反応溶液をスピコート法で前記基板上に塗布した。スピコートの回転速度は 2000rpm で20秒間とした。

【0191】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、 40°C 、 $20\%\text{RH}$ に10時間保持、 $1\%/分$ で湿度を上昇させた後に 40°C 、 $80\%\text{RH}$ に5時間保持、 $1\%/時間$ で湿度を低下させた後に 40°C 、 $20\%\text{RH}$ に保持した。

【0192】

この結果、基板上に形成された薄膜は亀裂等なく均一であり、さらに透明であった。

【0193】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X線回折分析を行ったところ、実施例1とはほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、透明薄膜がヘキサゴナルな孔構造を有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0194】

さらに前記基板に形成された薄膜について面内X線回折分析を行ったところ、本実施例で作製されたメソ構造体膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅 50° であることが示された。

【0195】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例5】

【0196】

本実施例は前駆体物質に塩化第二スズ、配向規制力を有する基板に表面にポリマー薄膜を形成しラビング処理を施した基板を用い、さらに、反応溶液塗布方法にベンリソグラフィ法を用いて、一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜のパターン形成を行った例である。

【0197】

まず、実施例1で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0198】

次に実施例2と同様な方法で基板表面にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した。

【0199】

次に、反応溶液を、ペンリソグラフィー法を使って前記基板上に図3のように塗布した。ペンリソグラフィーの条件はペンオリフィス50.0 μm 、基板スピード2.5 cm/s 、流体供給速度4.0 cm/s である。

【0200】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、40℃、20%RHに10時間保持、1%/分で湿度を上昇させた後に40℃、80%RHに5時間保持、1%/時間で湿度を低下させた後に40℃、20%RHに保持した。

【0201】

上記処理を施された基板を観察すると、ペンリソグラフィーによって塗布された領域のみに図4のように透明、かつ、連続、均一な薄膜が形成されていることが確認された。

【0202】

このパターンニングされた透明薄膜が形成された基板について、実施例1と同様にX線回折分析を行ったところ、実施例2の結果とほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、前記透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0203】

さらに、面内X線回折分析についても、実施例2とほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に任意の形状で、一軸配向性の細孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例6】

【0204】

本実施例は前駆体物質に塩化第二スズ、配向規制力を有する基板に表面にポリマー薄膜を形成しラビング処理を施した基板を用い、さらに、反応溶液塗布方法にインクジェット法を用いて、一軸配向性の孔構造を有する酸化スズメソ構造体膜のパターン形成を行った例である。

【0205】

まず、実施例1で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0206】

次に実施例2と同様な方法で基板表面にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した。

【0207】

次に、反応溶液を、インクジェット法を使って前記基板上に実施例5と同様に図3のように塗布した。

【0208】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、40℃、20%RHに10時間保持、1%/分で湿度を上昇させた後に40℃、80%RHに5時間保持、1%/時間で湿度を低下させた後に40℃、20%RHに保持した。

【0209】

上記処理を施された基板を観察すると、インクジェット法によって塗布された領域のみに図4のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

【0210】

このパターンニングされた透明薄膜が形成された基板について、実施例1と同様にX線回折分析を行ったところ、実施例2の結果とほぼ同様な結果が得られ、本発明の方法によって、前記透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0211】

さらに、面内X線回折分析についても、実施例2とほぼ同様な結果が得られ、本発明の

方法によって、基板上の任意の位置に任意の形状で、一軸配向性の細孔構造を有する酸化スズメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

【実施例 7】

【0212】

本実施例は前駆体物質に塩化第二スズ、配向規制力を有する基板に表面にポリマー薄膜を形成しラビング処理を施した基板を用い、さらに、反応溶液塗布方法にディップコート法を用いて、一軸配向性の孔構造と微結晶を含む孔壁を兼ね備えた酸化スズメソ構造体膜を作製した例である。

【0213】

まず、実施例 1 で調整した反応溶液と同様な反応溶液を調整した。

【0214】

次に実施例 2 と同様な方法で基板表面にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した。

【0215】

次に反応溶液を前記基板にディップコート法で塗布した。ディップコート時引き上げ速度は 2 mm/s とした。

【0216】

反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、 40°C 、 $20\% \text{ RH}$ に 10 時間保持、 $1\%/\text{分}$ で湿度を上昇させた後に 40°C 、 $80\% \text{ RH}$ に 150 時間保持、 $1\%/\text{時間}$ で湿度を低下させた後に 40°C 、 20% に保持した。

【0217】

この結果、基板上に形成された薄膜は亀裂等なく均一であり、さらに透明であった。

【0218】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X 線回折分析を行ったところ、面間隔 4.5 nm にヘキサゴナル構造のメソ構造体の (100) 面に帰属される強い回折ピークが観測され、本発明の方法によって、透明膜が、若干歪んでいる可能性はあるもののヘキサゴナルな孔構造を有する酸化スズメソ構造体であることが確かめられた。

【0219】

さらに前記基板に形成された薄膜について面内 X 線回折分析を行ったところ、本実施例で作成されたメソ構造体膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅 50° であることが示された。

【0220】

さらに、該基板上の膜に対して斜入射 X 線回折分析を行ったところ、 SnO_2 、スズ石 (Cassiterite) に帰属される $2\theta = 26.6^{\circ}$ 、 33.9° 、 51.7° 、 65.8° に明確なピークが確認された。つまり、メソ構造は保持されたまま、孔壁内に微結晶が存在していると言える。

【0221】

また、 $2\theta = 21^{\circ} \sim 31^{\circ}$ の領域においてピークの半値幅 $B\text{ (rad)}$ 、及びピークの回折角 2θ を求め、シェラー法により平均結晶子径 L を求めたところ、 2 nm であった。以下にシェラーの式を示す。

【0222】

【数 1】

$$L = 0.9\lambda / B \cos \theta$$

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の孔構造を有し、微結晶を含む孔壁を有する酸化スズメソ構造体膜を形成できることが確認された。

【実施例 8】

【0223】

本実施例は、前駆体物質に塩化第二スズを用い、配向規制力を有する基板に表面にポリマー薄膜を形成しラビング処理を施した基板を用い、反応溶液塗布方法にディップコート法を用いて、一軸配向性の孔を有する金属酸化物メソ構造体膜を作製し、さらに界面活性剤を除去して一軸配向性の孔を有するメソポーラス金属酸化物薄膜を作製した例である。

【0224】

まず、エタノール 10 g にトリブロックコポリマー $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ 、1.0 g を溶解し、30 分攪拌後、塩化第二スズ 2.9 g を添加し、さらに 30 分間攪拌して反応溶液とした。

【0225】

次に実施例 2 と同様な方法で基板表面にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した。

【0226】

次に反応溶液を前記基板にディップコート法で塗布した。ディップコート時引き上げ速度は 1 mm/s とした。

【0227】

その後、反応溶液が塗布された該基板を空气中で湿度、温度が制御できる環境試験器内に保持した。環境試験器内では、 40°C 、 $20\% \text{RH}$ に 10 時間保持、1 時間で温度、湿度を緩やかに変化させて 50°C 、 $90\% \text{RH}$ にした後にこの 50°C 、 $90\% \text{RH}$ に 5 時間保持、再び 1 時間かけて 40°C 、 $20\% \text{RH}$ に戻した後にこの 40°C 、 $20\% \text{RH}$ に保持した。

【0228】

この結果、基板上に形成された薄膜は亀裂等なく均一であり、さらに透明であった。

【0229】

次に、前記基板上に形成された薄膜について、X 線回折分析を行ったところ、面間隔 7.8 nm にヘキサゴナル構造の (100) 面に帰属される強い回折ピークが観測され、透明薄膜がチューブ状の孔構造を有する酸化スズメソ構造体薄膜であることが確かめられた。

【0230】

さらに、この酸化スズメソ構造体薄膜を形成した基板をマッフル炉に入れ、 300°C まですばい温し、空气中で焼成した。

【0231】

焼成後の薄膜の均一性、透明性等の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0232】

そして、赤外吸収スペクトル分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0233】

次に、この焼成後の薄膜に対しても X 線回折分析を行ったところ、面間隔 5.0 nm に強い回折ピークが観測され、周期構造の垂直方向の間隔は収縮している可能性があるものの、焼成後も細孔構造が保持されていることが確かめられ、メソポーラス酸化スズ薄膜が形成されていることが確認された。

【0234】

さらに、焼成後の薄膜について面内 X 線回折分析を行ったところ、本実施例で作製されたメソポーラス薄膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅 70° であることが示された。

【0235】

よって、これらの結果から、本発明によって、基板上に均一かつ連続な、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラス酸化スズ薄膜を形成できることが確認された。

【産業上の利用可能性】**【0236】**

本発明の多孔質膜は、電子デバイス、光学デバイスなどの種々の分野での応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0237】

【図1】 本発明における多孔質体の形成方法を示す工程図である。

【図2】 本発明に用いられるLB膜の成膜装置を示す模式図である。

【図3】 本発明の実施例で作成した反応溶液塗布パターンを示す模式図である。

【図4】 本発明の実施例で作成した基板上の透明薄膜のパターンを示す模式図である。

。【図5】 本発明における、中空である複数の孔を有する多孔質体の形成方法を示す工程図である。

【図6】 本発明の実施例2で基板上に形成された膜の模式図である。

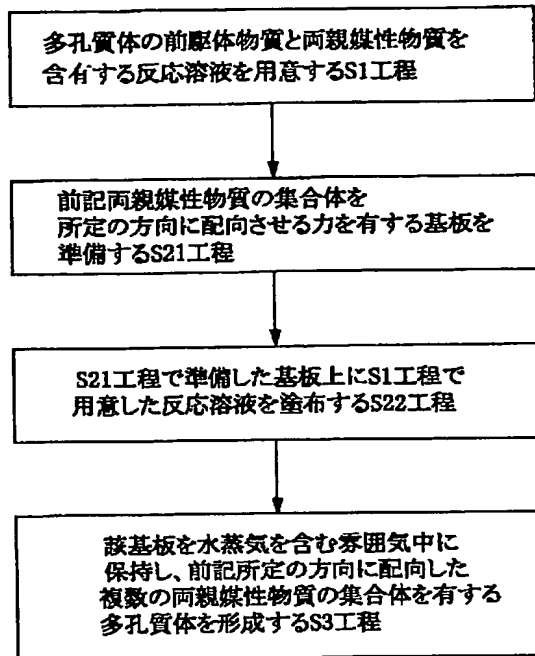
【符号の説明】

【0238】

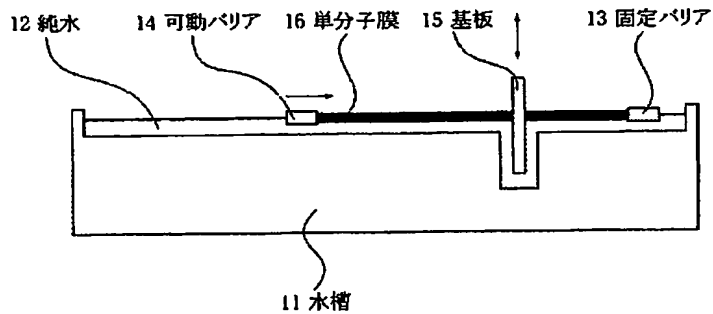
- 11 水槽
- 12 純水
- 13 固定バリア
- 14 可動バリア
- 15 基板
- 16 水面上の単分子層
- 21 基板
- 22 反応溶液塗布パターン
- 31 基板
- 32 透明薄膜パターン
- 61 基板
- 62 酸化スズ
- 63 ポリマー薄膜
- 64 チューブ状孔構造

【書類名】 図面

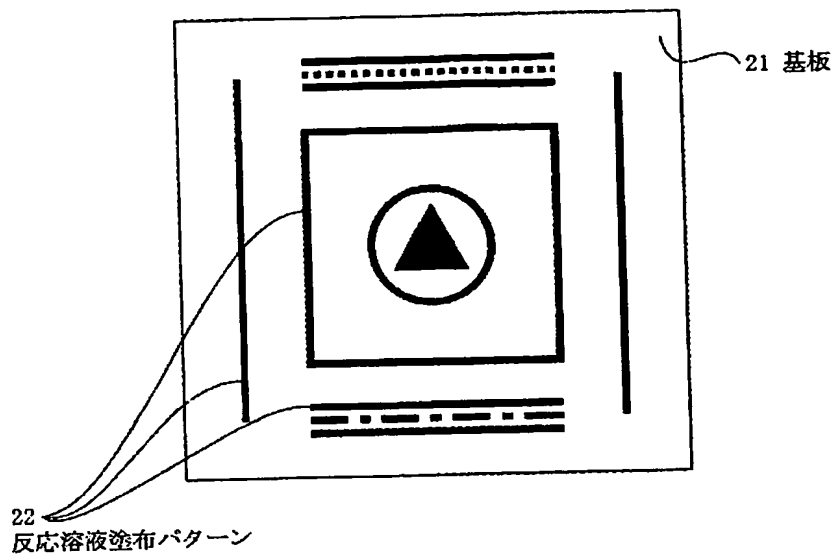
【図 1】



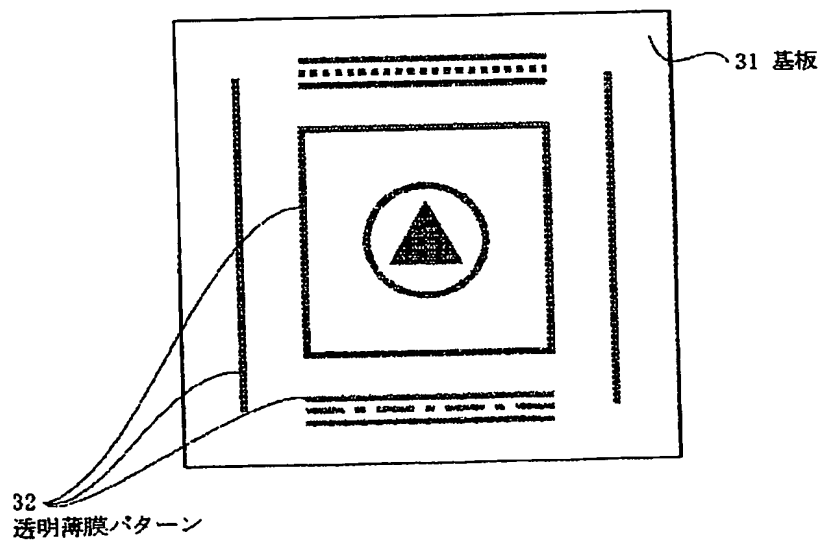
【図 2】



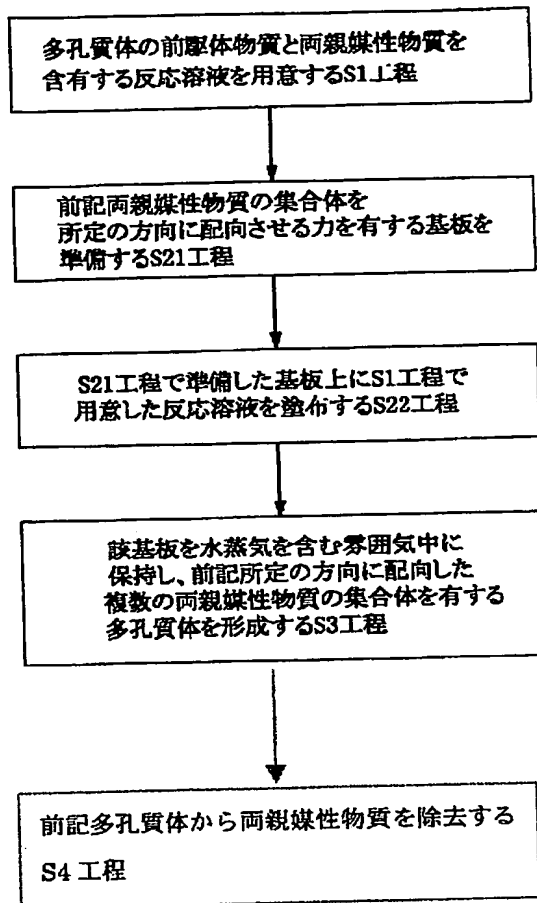
【図 3】



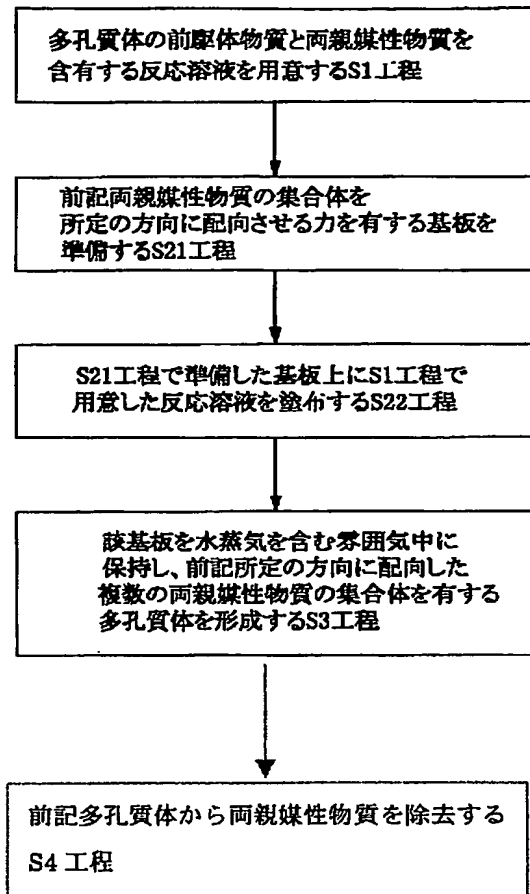
【図 4】



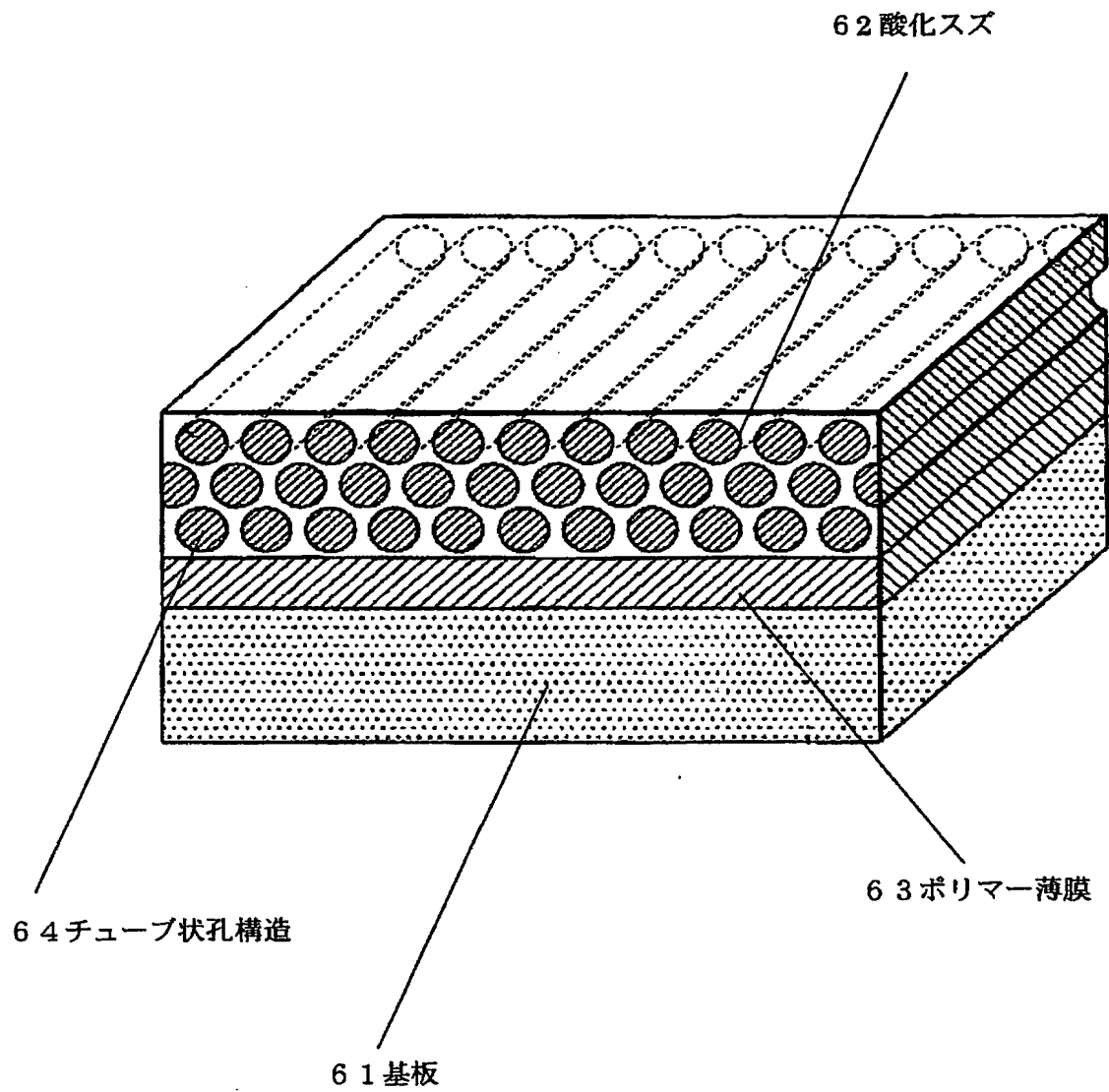
【図 5】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】金属酸化物メソ構造体の作製に適用可能な孔の配向方向が制御された多孔質膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】該多孔質膜の製造方法は、多孔質体の前駆体物質と両親媒性物質を含有する反応溶液を準備する工程、前記両親媒性物質の集合体を所定の方向に配向させる力を有する基板上に前記反応溶液を塗布する工程及び、前記反応溶液を塗布した基板を、水蒸気を含む雰囲気中で保持し、前記所定方向に配向した複数の両親媒性物質の集合体を有する多孔質体を形成する工程から構成される。

【選択図】図 6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-286820
受付番号	50301297234
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 8月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

【識別番号】	100065385
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門五丁目13番1号 虎ノ門40 MTビル 山下国際特許事務所
【氏名又は名称】	山下 穰平

【選任した代理人】

【識別番号】	100122921
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門五丁目13番1号 虎ノ門40 MTビル 山下国際特許事務所
【氏名又は名称】	志村 博

特願 2 0 0 3 - 2 8 6 8 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社